

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-173866

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/04
B01J 23/42
F01N 3/02

(21)Application number : 07-343719

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 28.12.1995

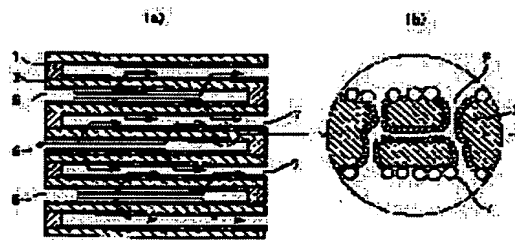
(72)Inventor : NAKANISHI TOMOHIKO
NAKAYAMA YOSHINORI
KAGEYAMA TERUTAKA
KONDO TOSHIHARU

(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower pressure loss while holding a high specific surface area, in a diesel exhaust gas purifying filter passing exhaust gas through the pores of the cell side walls of a honeycomb to allow the same to flow to adjacent cells to collect particulates, by applying active alumina particles mutually different in particle size to the surfaces of cell sidewalls and the inside of cell pores.

SOLUTION: Both ends of a monolithic honeycomb are alternately sealed by a sealing material 1 to form a coating layer 4 composed of active alumina particles 3 to the cell side walls 2 of a honeycomb type filter. When diesel exhaust gas containing particulates passes through the cell sidewalls 2, particulates are collected by the surfaces of cell sidewalls and the pores in the cell sidewalls. At this time, a porous coating layer of active alumina A having a particle size larger than the average pore size of the filter is formed on the cell side walls 2 and active alumina B having a small particle size is applied to the inside of cell pores. A wt. ratio of particles A, B is set to a range of $B/A=2/8-8/2$.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Exhaust gas in the cel which passes the pore of the cel side attachment wall of a honeycomb, and adjoins by ***** (ing) the both ends of cel opening of a ceramic honeycomb structure object by turns A sink, In the porosity ceramic filter which was made to carry out uptake only of the particulate contained in exhaust gas a front face and inside the cel side attachment wall The diesel emission-gas-purification filter characterized by having the porosity coat layer of the activated alumina of the bigger particle size A than the average pore size of a filter in the front face of a cel side attachment wall, and carrying out coating of the activated alumina of the particle size B smaller than the average pore size of a filter to the interior of cel pore.

[Claim 2] The filter according to claim 1 whose ratios of Particle A and Particle B are $B/A = 2/8 - 8/2$ in a weight ratio.

[Claim 3] The filter according to claim 1 or 2 with which the catalyst metal which consists of at least one kind of platinum group metals is supported.

[Claim 4] The filter according to claim 1, 2, or 3 whose average pore size the filter porosity after coating an activated alumina is 5 micrometers or more 35 micrometers or less at 40% or more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention removes a particulate at least among the matter contained in the gas discharged by internal combustion engines, such as a diesel power plant, and relates to the filter for particulate uptake used in order to purify exhaust gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] The matter harmful to the body is contained in the particulate discharged by internal combustion engines, such as a diesel power plant, and it has been a technical problem on an environment to remove this. For this reason, in the former, after it carries out uptake of the particulate and it carries out constant-rate uptake with the filter prepared in the exhaust air system of a diesel power plant, the approach of carrying out combustion removal of the particulate by the electric heater, a burner, etc. is performed. Moreover, the combustion temperature of a particulate [the platinum metal catalyst supported in the filter] is lowered, and there is also a method of burning continuously the particulate which carried out uptake. In the case of the approach of carrying out combustion removal of the particulate in which the former carried out uptake by the electric heater, a burner, etc., the filter maximum temperature at the time of combustion rises, so that there are many particulate amounts of uptake, a filter may be damaged with the thermal stress concerning a filter, and the particulate amount control of uptake is important, and it has come to control the amount of uptake completely. Since the thermal stress which combustion temperature becomes comparatively low and is applied to a filter becomes small in combustion by the latter catalyst, it excels in thermal resistance.

[0003] Generally in the above-mentioned approach, the cordierite which shows low-thermal expansibility is mainly used for particulate uptake as the quality of the material, using the honeycomb structure object of a ceramic in many cases.

[0004] Cel opening of one end of the ceramic monolith of honeycomb structure, for example, cel opening by the side of a gas inlet, is ***** (ed) for the diesel emission-gas-purification filter of this invention every piece, and cel opening by the side of a gas outlet is chisel ***** (ed) about the cel which opening of an entrance side is not ***** (ing). Therefore, exhaust gas passes the pore of a cel side attachment wall, and uptake of the particulate which flows with exhaust gas is carried out inside the front face of this cel side attachment wall, and the pore of a cel side attachment wall.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the porosity ceramic filter of honeycomb structure ***** the both ends of a monolith honeycomb by turns as mentioned above, gas has an advantage with particulate collection efficiency higher than the filter of other structures for the structure of flowing in the cel which passes the several micrometers - dozens of micrometers pore of a cell wall, and adjoins. In order to support a catalyst in this filter, when coating the interior of a cel side-attachment-wall front face and the pore of a cel side attachment wall with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, as that support, there is a problem that pressure loss becomes high compared with the filter which an activated alumina blockades the pore of a cel side attachment wall, and has not coated. Since it will lead to the fall of engine power if the pressure loss of a filter is high, the lower possible one of pressure loss is good. However, in order to make pressure loss low, when the porosity of a filter and a pore diameter are enlarged too much, there is a

possibility of reducing particulate collection efficiency.

[0006] When coating the ceramic support of honeycomb structure with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, some things which specified the particle size of an activated alumina are well-known. Although it has prescribed that activated-alumina particle size is 0.1-100 micrometers by JP,55-1818,B, mixing with amorphism aluminas, such as boehmite, is a premise, it supposes that the bond strength of an activated-alumina coating layer will improve by this, and reference is not made [that it is only the effectiveness of particle size, and] clearly. Moreover, in JP,04-80736,B, it is supposed by prescribing that the mean particle diameter of an activated alumina is 20 micrometers or less that it is effective in securing the dispersibility by which the activated-alumina slurry was stabilized, and the bond strength of an activated-alumina coating layer will improve. When the ceramic support of honeycomb structure is coated with an activated alumina, all are aimed at raising bond strength in order to prevent exfoliation of a coating layer.

[0007]

[Means for Solving the Problem] while increasing specific surface area in the porosity ceramic filter of a ceramic honeycomb structure object by forming the porosity coat layer of the activated alumina of the bigger particle size A than the diameter of average porosity of a filter in the front face of a cel side attachment wall, and coating the interior of cel pore with the activated alumina of the particle size B smaller than the average pore size of a filter according to claim 1 -- in addition -- and a pressure loss can be controlled low. According to claim 2, the above-mentioned purpose is well attained by setting a weight ratio to $B/A = 2/8 - 8/2$ for the ratio of Particle A and Particle B. Like claim 3, a kind of platinum group elements are supported at least as a catalyst metal, and the high catalyst engine performance is realized. According to claim 4, it is prevented that filter porosity makes it low voltage loss after coating when 40% and average pore size make it 5-35 micrometers.

[0008]

[Embodiment of the Invention] In the ceramic filter poured in the cel which passes the pore of the cell wall side of a filter and adjoins exhaust gas when the diesel emission-gas-purification filter of this invention ***** the both ends of a monolith honeycomb by turns It is related with a filter with catalyst support with the coating layer of high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, inside all cel side-attachment-wall front faces and the pore of a cel side attachment wall. It is related with the filter produced by the coating approach which controls the increment in the pressure loss of the filter by coating of a high specific-surface-area ingredient, and its approach.

[0009] This invention in this way, by ***** (ing) the both ends of the porosity monolith honeycomb of honeycomb structure by turns In the porosity honeycomb filter of structure which flows in the cel which gas passes the several micrometers - dozens of micrometers pore of a cell wall, and adjoins In the front face of a cel side attachment wall, it is characterized by carrying out coating of the activated alumina of the particle size inside the pore of a cel side attachment wall with the porosity coat layer smaller than the average pore size of a filter which consists of an activated alumina of a bigger particle size than the average pore size of a filter to homogeneity.

[0010] The base material of the filter used for this invention is cordierite (chemical composition 2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2) conventionally known as low-feeve expansion coefficient ceramics, the porosity after coating of an activated alumina is 45% - 60% preferably 40% to 65%, and average pore size uses 5 micrometers - 35 micrometers of porosity and average pore size so that it may be preferably set to 10 micrometers - 30 micrometers.

[0011] On the other hand, a small particle size should coexist with a big particle size substantially more substantially [the particle size of the high specific-surface-area ingredient with which a filter is coated] than the average pore size of a filter. If it is going to obtain a predetermined specific surface area with the high specific-surface-area ingredient of single particle size in order to support a platinum group catalyst, when the particle size of a high specific-surface-area ingredient is larger than the average pore size of a filter, if a high specific-surface-area ingredient does not go into the pore inside the cel side attachment wall of a filter, but covers a cel side-attachment-wall front face and the amount of coats increases, the thickness of a coating layer will become thick and a pressure drop buildup will become large. Moreover, when the particle size of a high specific-surface-area ingredient is smaller than the average pore size of a filter, a high specific-surface-area ingredient goes into the pore inside a cel side attachment wall. However, since the thickness of a coating layer

will become thick and will bury pore if the amount of coats increases similarly, a pressure drop buildup becomes large. the ** which does not bury pore and does not cover a front face completely to coincidence when the diesel emission-gas-purification filter of this invention performs coating for a high specific-surface-area ingredient to both inside a cel side-attachment-wall front face and pore using both a high specific-surface-area ingredient with a big particle size, and a small high specific-surface-area ingredient -- in addition -- and a predetermined specific surface area can be obtained. [0012] Moreover, the thing that whose a high specific-surface-area ingredient trespasses upon the interior of the pore of the cel side attachment wall of a filter it is the need is based on the following reasons. Although only the front face of a cel side attachment wall coated the honeycomb mold monolith support of flow through structure with the high specific-surface-area ingredient conventionally, since the particulate contained in exhaust gas stops on the front face of the cel side attachment wall of a filter, and at the interior of the pore of a cel side attachment wall in the case of the honeycomb mold filter of the Wall flow structure where exhaust gas passes through the interior of pore of a cel side attachment wall, a particulate needs to contact inside this high specific-surface-area ingredient and pore at this time in order to receive a catalysis.

[0013] the particle (A) of mean particle diameter with a bigger high specific-surface-area ingredient than the average pore size of a filter, and the desirable particle of the particle size of 1.5 times or more of average pore size and the desirable particle (B) of mean particle diameter smaller than the average pore size of a filter -- it is the mixture of the particle of $1/5$ or less particle size of average pore size desirably, and compounding ratios are $B/A=2/8 - 8/2$ in a weight ratio. The probability which a high specific-surface-area ingredient goes that particle size is 1.5 times [$1/5$ to] the magnitude of average pore size of this into the interior of the pore of a cel side attachment wall, and blockades pore is very large. As for the particle whose mean particle diameter is X , 60% or more of 80% or more of particles usually exists in the particle size of $X(2/3) - (3/2)X$ within the limits preferably. It is more desirable than this that it is the narrow particle of particle distribution. Moreover, if a compounding ratio is smaller than $B/A=2/8$, for a wrap reason, the thickness of a coating layer will become [a high specific-surface-area ingredient with a big particle size] thick about a cel side-attachment-wall front face, and a pressure drop buildup will become large. On the contrary, if larger than $B/A=8/2$, since a high specific-surface-area ingredient with a small particle size will go into the pore inside a cel side attachment wall and will bury pore, a pressure drop buildup becomes large.

[0014] The porosity of the filter after coating a honeycomb mold filter with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, by the coating approach of this invention is 40% or more, and if average pore size is 5 micrometers or more 35 micrometers or less, since a pressure loss is low and collection efficiency is high, it is suitable for using it as a diesel particulate filter. while maintaining porosity high like the above, and average pore size by using together a large drop child and a granule child according to this invention -- in addition -- and -- for example, activated-alumina coating of the amount of 20 - 180 g/l is fully possible.

[0015] The diesel emission-gas-purification filter of this invention carries out uptake of the particulate contained in the exhaust gas of a diesel power plant at least, and carries out combustion removal. A filter is coated with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, for making a platinum group catalyst metal into the support for carrying out coating. Generally, a platinum group catalyst metal is used as a catalyst which lowers a particulate combustion temperature, and is further used as an oxidation catalyst of a carbon monoxide or a hydrocarbon. The filter of this invention is a filter which has supported the metal catalyst which consists of at least one kind of platinum group metals.

[0016] Next, the diesel emission-gas-purification filter of this invention is concretely explained with drawing 1. Like drawing 1 (a), the porosity ceramic filter of this honeycomb structure forms the coating layer 4 which becomes the cel side attachment wall 2 of a honeycomb mold filter from the activated-alumina particle 3 by ***** (ing) the both ends of a monolith honeycomb by turns by the ***** material 1. If the activated alumina of a bigger particle size than the average pore size of a filter and the activated alumina of a small particle size are used like drawing 1 (b), since coating is carried out without the thickness of a wrap coating layer not becoming thick about a cel side-attachment-wall front face, but blockading the interior of the pore 5 of a cel side attachment wall in

coincidence, there are few pressure drop buildups of a filter. Moreover, the purification effectiveness of the exhaust gas components (HC, CO, etc.) of a particulate and others by which uptake was carried out to the coating part of an activated alumina by supporting a platinum group catalyst metal inside the cel side-attachment-wall front face and the cel side attachment wall is raised.

[0017] The diesel exhaust gas containing a particulate advances into a cel from the cel entrance side 6, passes a cell wall 2, and leaves it from the cel outlet side 7. At this time, uptake of the particulate is carried out by the pore of a cell wall front face and the interior. Although a platinum group catalyst metal is anew coated after it coats an activated alumina, it is also possible to coat with the solution mixed with the activated alumina.

[0018] The filter coated using the above ingredients can be suitably used as a diesel particulate filter of low voltage loss. Below, the example and example of a comparison are shown.

[0019]

[Example]

[Example 1] A silica, an aluminum hydroxide, and talc are used for the main raw material. It adds the carbon for adjusting so that it may become a cordierite (2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2) presentation, and then making it porosity -- these main raw materials -- receiving -- $20\text{wt}(\text{s})\%$ -- Produce a ceramic honeycomb structure object by the well-known extrusion process, and it calcinates by the 1350°C - 1450°C maximum temperature, the programming rate of 5°C - 200°C , and the holding time of 2 - 20 hours. Porosity had the pore property which is 28 micrometers of average pore size 55%, and the porosity cordierite honeycomb structure object with a diameter [of 140mm] and a die length of 130mm 0.45mm in cel side-attachment-wall thickness and whose number of cels per 1 square inch are 150 pieces was acquired.

[0020] On the other hand, as a high specific-surface-area ingredient, the addition rate was changed so that the activated alumina (Sumitomo Chemical make) of 5 micrometers of diameters of a centriole and the activated alumina (Sumitomo Chemical make) of 50 micrometers of diameters of a centriole might be set to a total of 670g, alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g was mixed and agitated with 4l. of water, and the activated-alumina slurry was produced.

[0021] The aforementioned porosity cordierite honeycomb structure object is completely dipped in an activated-alumina slurry (wash coat). Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr is removed as completely as possible. Five kinds of honeycombs from which coating is repeated and the amount of coats differs were produced. Furthermore, after that, it dried at 120°C for 2 hours, and calcinated at 800°C . The amount of coats per unit volume was computed from the honeycomb weight difference before and behind a wash coat $\langle \text{amount [g/L]} \text{ of coats} = (\text{after [a before / a coat / weight-coat] weight}) / \text{honeycomb volume} \rangle$. Then, after dipping 0.1 mols into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes and making it dry at 120°C for 2 hours, it calcinated at 800°C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L.

[0022] Cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which carried out wash coat processing is ***** (ed) every piece, and it ***** [chisel] in a gas outlet side about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side. Especially as long as ***** material is a ceramic ingredient with the thermal resistance of 1000°C or more, such as cordierite, an alumina, and a zirconia, it may not be limited, but the adhesives made from a ceramic are sufficient as it. Thus, the filter with catalyst support was produced. The pressure loss when changing the rate of an activated alumina that particle size differs was investigated at the time of amount of coats 60 g/L. (Drawing 2 R> 2)

[0023] [Example 1 of a comparison] The porosity cordierite honeycomb filter used for the example 1 and the same filter were produced by the same approach, and the wash coat of said filter was carried out to the activated-alumina slurry which mixed and agitated 670g (Sumitomo Chemical make) of activated aluminas of 5 micrometers of diameters of a centriole, and alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g with 4l. of water as a high specific-surface-area ingredient. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr is removed as completely as possible. Coating was repeated and the filter of amount of coats 60 g/L was produced. Furthermore, after that, it dried at 120°C for 2 hours, and calcinated at 800°C . After computing the amount of coats, 0.1 mols are dipped into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes,

after making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L. Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which carried out wash coat processing was ***** (ed) every piece, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, the filter with catalyst support was produced, and the pressure loss was investigated. (Drawing 2)

[0024] [Example 2 of a comparison] The porosity cordierite honeycomb filter used for the example 1 and the same filter were produced by the same approach, and the wash coat of said filter was carried out to the activated-alumina slurry which mixed and agitated 670g (Sumitomo Chemical make) of activated aluminas with a main particle size of about 50 micrometers, and alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g with 4l. of water as a high specific-surface-area ingredient. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr is removed as completely as possible. Coating was repeated and the filter of amount of coats 60 g/L was produced. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. After computing the amount of coats, 0.1 mols are dipped into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes, after making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L. Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which carried out wash coat processing was ***** (ed) every piece, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, the filter with catalyst support was produced, and the pressure loss was investigated. (Drawing 2)

[0025] [Example 2] The porosity cordierite honeycomb filter used for the example 1 and the same filter were produced by the same approach, and the wash coat of said filter was carried out to the activated-alumina slurry which mixed and agitated a total (Sumitomo Chemical make) of the activated alumina of a bigger particle size than the average pore size of a filter, and 670g of activated aluminas of a particle size smaller than the average pore size of a filter, and alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g with 4l. of water as a high specific-surface-area ingredient. It considered as amount of coats 60 g/L, and the filter to which the particle size of an activated alumina was changed was produced. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr is removed as completely as possible. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. After having dipped into the chloroplatinic acid water solution for 30 minutes after investigating the amount of coats, and making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which carried out wash coat processing was ***** (ed) every piece, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, the filter with catalyst support was produced, and the relation of a pressure loss was investigated. (Drawing 3 R> 3)

[0026] [Measurement of the pressure loss of a filter with catalyst support] It is the entrance side of a filter to compression Ayr about all the filters obtained more by examples 1 and 2 and the examples 1 and 2 of a comparison Sink and linear-velocity 1.8 cm/sec The differential pressure of an entrance side and an outlet side was measured. The measurement result of pressure loss is shown in drawing 2 and 3. The diesel emission-gas-purification filter of this invention containing a high specific-surface-area ingredient with a bigger particle size than this result and a small high specific-surface-area ingredient is understood that a pressure loss is lower than the examples 1 and 2 of a comparison which performed coating with the high specific-surface-area ingredient of single particle size in order to obtain a predetermined specific surface area.

[Translation done.]

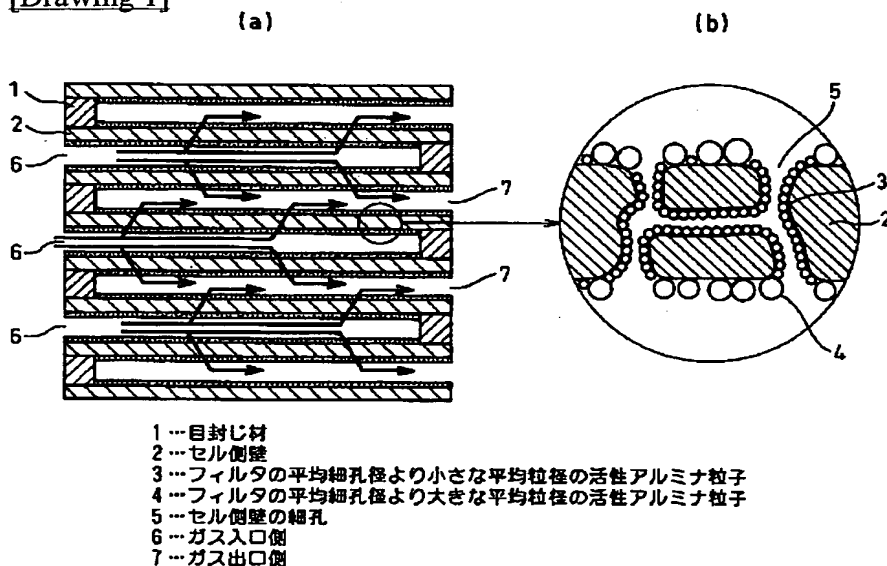
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

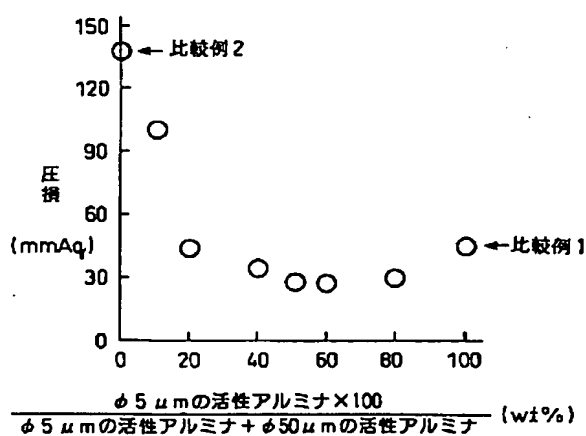
DRAWINGS

[Drawing 1]

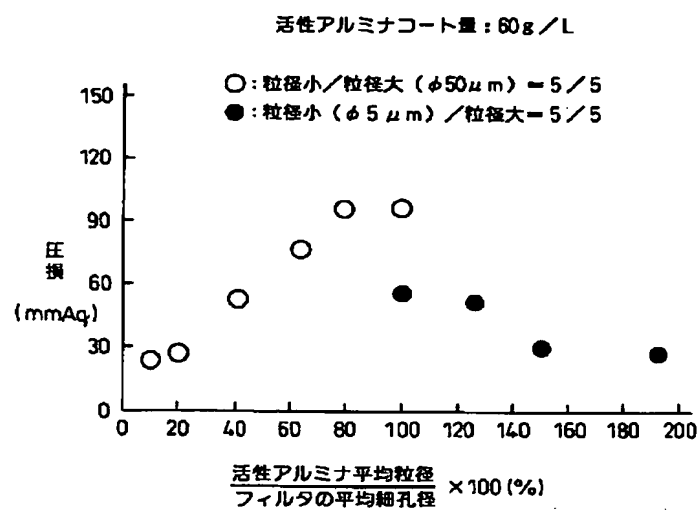


[Drawing 2]

活性アルミナコート量 : 60 g/L



[Drawing 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-173866

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 21/04
 B01J 23/42
 F01N 3/02

(21)Application number : 07-343719

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 28.12.1995

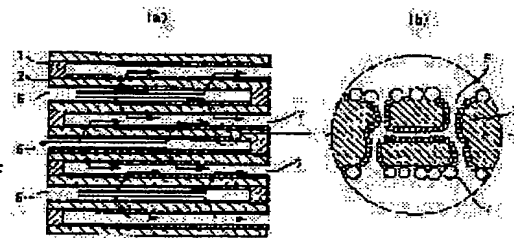
(72)Inventor : NAKANISHI TOMOHIKO
NAKAYAMA YOSHINORI
KAGEYAMA TERUTAKA
KONDO TOSHIHARU

(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower pressure loss while holding a high specific surface area, in a diesel exhaust gas purifying filter passing exhaust gas through the pores of the cell side walls of a honeycomb to allow the same to flow to adjacent cells to collect particulates, by applying active alumina particles mutually different in particle size to the surfaces of cell sidewalls and the inside of cell pores.

SOLUTION: Both ends of a monolithic honeycomb are alternately sealed by a sealing material 1 to form a coating layer 4 composed of active alumina particles 3 to the cell side walls 2 of a honeycomb type filter. When diesel exhaust gas containing particulates passes through the cell sidewalls 2, particulates are collected by the surfaces of cell sidewalls and the pores in the cell sidewalls. At this time, a porous coating layer of active alumina A having a particle size larger than the average pore size of the filter is formed on the cell side walls 2 and active alumina B having a small particle size is applied to the inside of cell pores. A wt. ratio of particles A, B is set to a range of $B/A=2/8-8/2$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-173866

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/04	3 0 1		B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
B 0 1 D 53/86	Z A B		21/04	A
			23/42	A
B 0 1 J 21/04			F 0 1 N 3/02	3 0 1 B
23/42			B 0 1 D 53/36	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-343719

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 中西 友彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 中山 慶則

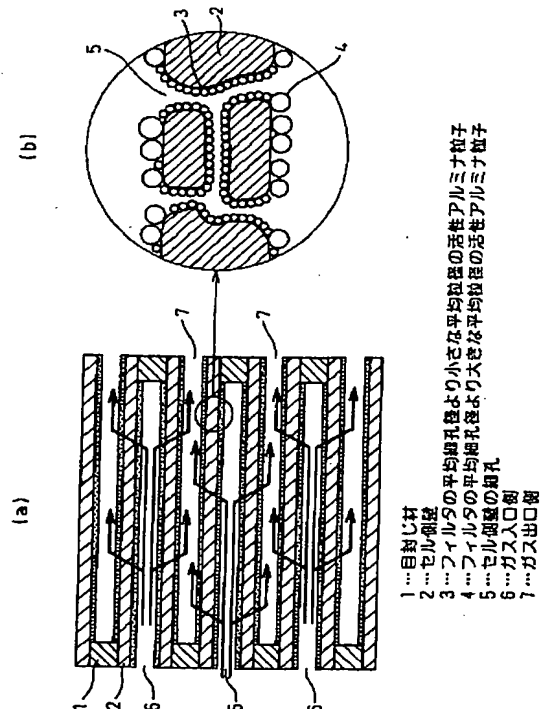
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 モノリスハニカム構造の多孔質セラミックフ
ィルタの高比表面積を維持したまま低圧損化を図ること
と。【解決手段】 セラミックハニカム構造体のセル開口部
の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側
壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガ
スに含まれるバディキュレートのみをセル側壁の表面お
よび内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィル
タにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径
よりも大きな粒径Aの活性アルミナの多孔質コート層を
有し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径より
も小さい粒径Bの活性アルミナがコーティングされてい
ることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガスに含まれるパティキュレートのみをセル側壁の表面および内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径Aの活性アルミナの多孔質コート層を有し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さい粒径Bの活性アルミナがコーティングされていることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項2】 粒子Aと粒子Bの比が重量比で $B/A = 2/8 \sim 8/2$ である請求項1記載のフィルタ。

【請求項3】 少なくとも一種類の白金族元素からなる触媒金属が担持されている請求項1又は2に記載のフィルタ。

【請求項4】 活性アルミナをコーティングした後のフィルタ気孔率が40%以上で、平均細孔径が $5 \mu m$ 以上 $35 \mu m$ 以下である請求項1、2又は3記載のフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排ガスを浄化するために用いられるパティキュレート捕集用のフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。このため、従来では、ディーゼルエンジンの排気系に設けたフィルタでパティキュレートを捕集し、一定量捕集した後パティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法が行なわれている。また、フィルタに担持した白金族金属触媒でパティキュレートの燃焼温度を下げ、捕集したパティキュレートを連続的に燃焼させる方法もある。前者の捕集したパティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法の場合、パティキュレートの捕集量が多いほど燃焼時のフィルタ最高温度が上昇し、フィルタにかかる熱応力でフィルタが破損することがあり、パティキュレートの捕集量制御が重要であり、完全に捕集量を制御するには至っていない。後者の触媒による燃焼の場合、燃焼温度が比較的低くなりフィルタにかかる熱応力が小さくなるため、耐熱性に優れている。

【0003】 上記の方法において、パティキュレートの捕集にはおもに、セラミックのハニカム構造体を用いることが多く、その材質としては、低熱膨張性をしめすコージェライトが一般的に用いられる。

【0004】 本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、ハニカム構造のセラミックモノリスの片端のセル開口部、例えばガス入口側のセル開口部は一個おきに目封じしてあり、ガス出口側のセル開口部は入口側の開口部が目封じしていないセルについてのみ目封じする。したがって、排気ガスはセル側壁の細孔を通過し、排気ガスとともに流れるパティキュレートはこのセル側壁の表面およびセル側壁の細孔内部で捕集される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ハニカム構造の多孔質セラミックフィルタは前記のようにモノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 μm ～数十 μm の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造のため、パティキュレートの捕集効率が他の構造のフィルタよりも高い利点がある。このフィルタに触媒を担持するため、その担体として活性アルミナ等の高比表面積材料をセル側壁表面およびセル側壁の細孔内部にコーティングする場合、活性アルミナがセル側壁の細孔を閉塞してしまい、コーティングしてないフィルタに比べ圧力損失が高くなるという問題がある。フィルタの圧力損失が高いとエンジン出力の低下につながるため、圧力損失はできるだけ低いほうがよい。しかし、圧力損失を低くするため、フィルタの気孔率、気孔径を大きくしすぎるとパティキュレートの捕集効率を低下させてしまう恐れがある。

【0006】 ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナ等の高比表面積材料をコーティングする場合、活性アルミナの粒径を規定したものがいくつか公知となっている。特公昭55-1818号公報では、活性アルミナ粒径を $0.1 \sim 100 \mu m$ であると規定しているが、ベーマイト等の無定形アルミナと混合することが前提であり、これにより活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしており、単に粒径の効果であることを明確に言及していない。また、特公平04-80736号公報では、活性アルミナの平均粒径を $20 \mu m$ 以下であると規定することにより、活性アルミナスラリーの安定した分散性を確保するのに有効であり、活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしている。いずれも、ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナをコーティングしたとき、コーティング層の剥離を防止するために接着強度を向上させることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1によれば、セラミックハニカム構造体の多孔質セラミックフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均多孔径よりも大きな粒径Aの活性アルミナの多孔質コート層を形成し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さい粒径Bの活性アルミナをコーティングすることにより、比表面積を増加しながらおかつ圧損を低く抑制することができる。請求項2によれば、粒子Aと粒子B

の比を重量比を $B/A=2/8\sim 8/2$ とすることにより上記目的がよく達成される。請求項3の如く、触媒金属として少なくとも一種の白金族元素を担持して高い触媒性能を実現する。請求項4によればコーティング後にフィルタ気孔率が40%、平均細孔径が $5\sim 35\mu m$ にすることにより、低圧損にすることが防止される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、モノリスハニカムの両端を交互に目封じすることによりフィルタのセル壁面の気孔を通過して排気ガスを隣接するセルに流すようにしたセラミックフィルタにおいて、全てのセル側壁表面およびセル側壁の細孔内部に活性アルミナ等の高比表面積材料のコーティング層を有した触媒担体付きフィルタに関し、高比表面積材料のコーティングによるフィルタの圧力損失の増加を抑制するコーティング方法とその方法によって作製したフィルタに関する。

【0009】こうして、本発明は、ハニカム構造の多孔質モノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 μm ～数十 μm の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造の多孔質ハニカムフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナからなる多孔質コート層が、セル側壁の細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さな粒径の活性アルミナが均一にコーティングされることを特徴とする。

【0010】本発明に用いるフィルタの基材は、従来低熱膨張係数セラミックスとして知られているコーディエライト（化学組成 $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ ）であって、活性アルミナのコーティング後の気孔率が40%～65%、好ましくは45%～60%であり、平均細孔径が $5\mu m\sim 35\mu m$ 、好ましくは $10\mu m\sim 30\mu m$ になるように気孔率、平均細孔径を用いる。

【0011】一方、フィルタにコーティングする高比表面積材料の粒径は、フィルタの平均細孔径よりも実質的に大きな粒径と実質的に小さな粒径が共存しているべきである。白金族触媒を担持するため単一粒径の高比表面積材料にて所定の比表面積を得ようとすれば、高比表面積材料の粒径がフィルタの平均細孔径よりも大きい場合、高比表面積材料はフィルタのセル側壁内部の細孔に入らず、セル側壁表面を覆い、コート量が多くなるとコーティング層の膜厚が厚くなり圧損上昇が大きくなる。また、高比表面積材料の粒径がフィルタの平均細孔径よりも小さい場合、高比表面積材料はセル側壁内部の細孔に入る。しかし、同様にコート量が多くなるとコーティング層の膜厚が厚くなり細孔を埋めてしまうので圧損上昇が大きくなる。本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、粒径の大きな高比表面積材料と小さな高比表面積材料の両方を用いて、セル側壁表面と細孔内部の両方に

高比表面積材料をコーティングを施すことにより、細孔は埋めず同時に表面は完全に覆わずに、なおかつ所定の比表面積を得ることができる。

【0012】また、高比表面積材料がフィルタのセル側壁の細孔内部に侵入することが必要なのは以下の理由による。従来、高比表面積材料をフロースルー構造のハニカム型モノリス担体にコーティングするのはセル側壁の表面のみであったが、排ガスがセル側壁の細孔内部を通過するウォールフロー構造のハニカム型フィルタの場合、排ガスに含まれるバディキュレートがフィルタのセル側壁の表面上およびセル側壁の細孔内部に留まるので、このとき、バディキュレートはこの高比表面積材料と細孔内部で接触することが、触媒作用を受けるために必要である。

【0013】高比表面積材料はフィルタの平均細孔径よりも大きな平均粒径の粒子（A）、望ましくは平均細孔径の1.5倍以上の粒径の粒子と、フィルタの平均細孔径よりも小さな平均粒径の粒子（B）、望ましくは平均細孔径の $1/5$ 以下の粒径の粒子の混合物であり、配合比は重量比で $B/A=2/8\sim 8/2$ である。粒径が平均細孔径の $1/5$ 倍から1.5倍の大きさであると、高比表面積材料がセル側壁の細孔内部に入り細孔を閉塞する確率が非常に大きい。平均粒径がXである粒子は、通常、 $(2/3)X\sim (3/2)X$ 範囲内の粒径に60%以上、好ましくは80%以上の粒子が存在する。これより粒子分布のせまい粒子であることが望ましい。また、配合比が $B/A=2/8$ より小さいと、粒径の大きな高比表面積材料がセル側壁表面を覆うためコーティング層の膜厚が厚くなり圧損上昇が大きくなる。逆に、 $B/A=8/2$ より大きいと、粒径の小さな高比表面積材料がセル側壁内部の細孔に入り細孔を埋めてしまうので圧損上昇が大きくなる。

【0014】本発明のコーティング方法でハニカム型フィルタに活性アルミナ等の高比表面積材料をコーティングした後のフィルタの気孔率は40%以上で、平均細孔径が $5\mu m$ 以上 $35\mu m$ 以下であれば、圧損が低くて捕集効率が高いためディーゼルバディキュレートフィルタとして使用するのに適している。本発明によれば、大粒子と小粒子を併用することにより、上記の如く高い気孔率、平均細孔径を維持しながら、なおかつ、例えば20～180g/lの量の活性アルミナコーティングが十分に可能である。

【0015】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、少なくともディーゼルエンジンの排ガスに含まれているバディキュレートを捕集し、燃焼除去させるものである。活性アルミナ等の高比表面積材料をフィルタにコーティングするのは、白金族触媒金属をコーティングさせるための担体にするためである。一般に白金族触媒金属はバディキュレートの燃焼温度を下げる触媒として用いられ、さらに一酸化炭素や炭化水素の酸化触媒として

用いられている。本発明のフィルタは、少なくとも一種類の白金族元素からなる金属触媒を担持してあるフィルタである。

【0016】次に、本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタについて図1をもって具体的に説明する。図1

(a)のように、このハニカム構造の多孔質セラミックフィルタはモノリスハニカムの両端を目封じ材1で交互に目封じすることにより、ハニカム型フィルタのセル側壁2に活性アルミナ粒子3からなるコーティング層4を形成している。図1(b)のようにフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナと小さな粒径の活性アルミナを用いれば、セル側壁表面を覆うコーティング層の膜厚が厚くならず、同時にセル側壁の細孔5の内部を閉塞することなくコーティングされるのでフィルタの圧損上昇が少ない。また、活性アルミナのコーティング部分に白金族触媒金属を担持することで、セル側壁表面及びセル側壁内部で捕集されたパティキュレートおよび他の排ガス成分(HC、CO等)の浄化効率を高めている。

【0017】パティキュレートを含むディーゼル排ガスは、セル入口側6からセル内に進入し、セル壁2を通過してセル出口側7から出ていく。このとき、パティキュレートはセル壁表面および内部の細孔で捕集される。白金族触媒金属は、活性アルミナをコーティングした後にあらかじめコーティングするが、活性アルミナと混合した溶液でコーティングすることも可能である。

【0018】以上のような材料を用いてコーティングしたフィルタは、低圧損のディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。以下に、その実施例と比較例を示す。

【0019】

【実施例】

【実施例1】主原料にシリカ、水酸化アルミニウム、タルクを用い、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)組成になるように調整し、つぎに多孔質にするためのカーボンをこれら主原料に対して20wt%添加して、公知の押し出し製法でセラミックハニカム構造体を作製し、1350℃～1450℃の最高温度、5℃～200℃の昇温速度、2～20時間の保持時間で焼成して、気孔率が55%、平均細孔径28μmの細孔特性を持ち、セル側壁厚さ0.45mm、1平方インチあたりのセル数が150個の直径140mm、長さ130mmの多孔質コーディエライトハニカム構造体を得た。

【0020】一方、高比表面積材料として、中心粒径5μmの活性アルミナ(住友化学製)と中心粒径50μmの活性アルミナ(住友化学製)を合計670gとなるように添加割合を変化させ、アルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌して活性アルミナスラリーを作製した。

【0021】前記の多孔質コーディエライトハニカム構

造体を活性アルミナスラリーに完全に浸す(ウォッシュコート)。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量の異なる5種類のハニカムを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。単位体積当たりのコート量はウォッシュコート前後のハニカム重量差から算出した<コート量[g/L] = (コート前重量 - コート後重量) / ハニカム体積>。この後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。

【0022】ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしていないセルについてのみ目封じする。目封じ材はコーディエライト、アルミナ、ジルコニアなどの1000℃以上の耐熱性のあるセラミック材料であれば特に限定せず、セラミック製の接着剤でもよい。このようにして、触媒担体付きフィルタを作製した。コート量60g/Lのとき、粒径の異なる活性アルミナの割合を変化させたときの圧損を調べた。(図2)

【0023】【比較例1】実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径5μmの活性アルミナ(住友化学製)670gとアルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量60g/Lのフィルタを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を算出した後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。その後、ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしていないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損を調べた。(図2)

【0024】【比較例2】実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径約50μmの活性アルミナ(住友化学製)670gとアルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量6

0 g/Lのフィルタを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を算出した後、0.1 mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2 g/Lであった。その後、ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてののみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損を調べた。(図2)

【0025】〔実施例2〕実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、フィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナとフィルタの平均細孔径よりも小さな粒径の活性アルミナ（住友化学製）合計670 g、とアルミナゾル（日産化学製）330 gを水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。コート量60 g/Lとし、活性アルミナの粒径を変化させたフィルタを作製した。その後、エアーリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を調べた後、塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。その後、ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入*

*口側で目封じしてないセルについてののみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損の関係を調べた。(図3)

【0026】〔触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定〕実施例1、2、比較例1、2、により得られたすべてのフィルタについて、フィルタの入口側から圧縮エアーを流し、線速度1.8 cm/secでの入口側と出口側の差圧を測定した。圧力損失の測定結果を図2、3に示す。この結果より、粒径の大きな高比表面積材料と小さな高比表面積材料を含む本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、所定の比表面積を得るために単一粒径の高比表面積材料にてコーティングを施した比較例1、2よりも圧損が低いことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフィルタの模式図である。

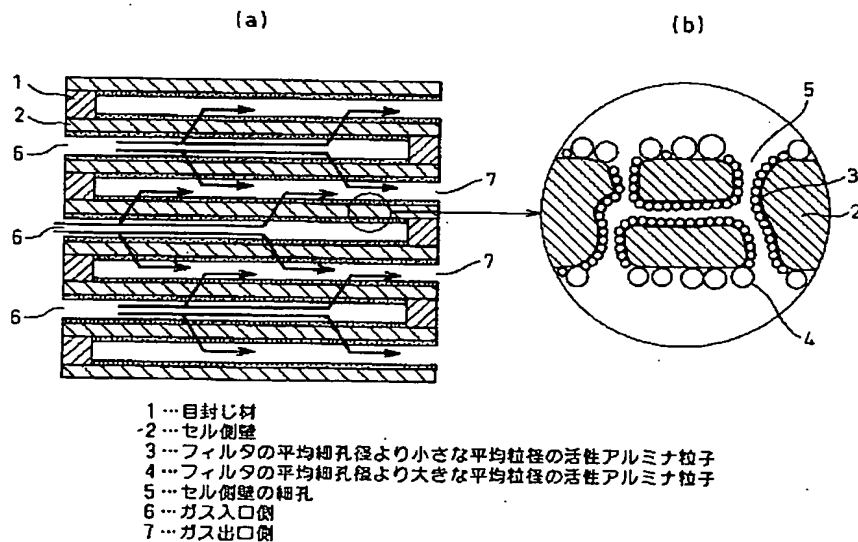
【図2】実施例、比較例のフィルタのアルミナコート量と圧損の関係を示す。

【図3】フィルタのアルミナ平均径/細孔径と圧損の関係を示す。

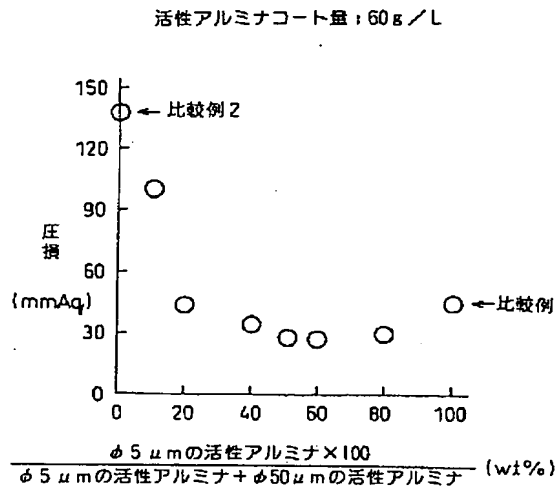
【符号の説明】

- 1…目封じ材
- 2…セル側壁
- 3…小粒径の活性アルミナ粒子
- 4…大粒径の活性アルミナ粒子
- 5…セル側壁の細孔
- 6…ガス入口側
- 7…ガス出口側

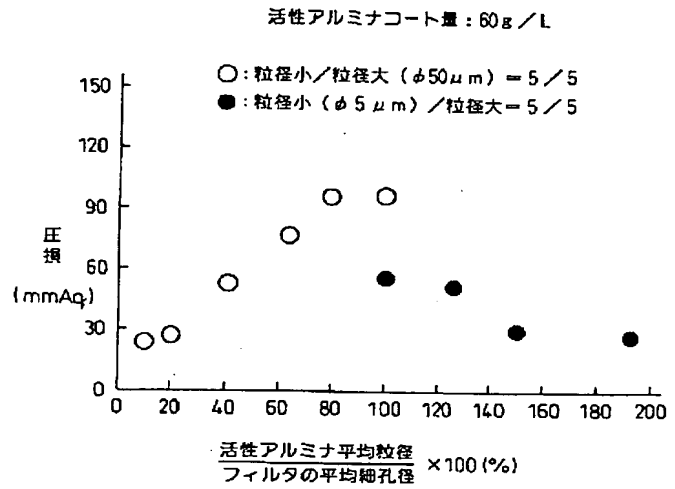
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

F 0 1 N 3/02

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

F I

B 0 1 D 53/36

技術表示箇所

1 0 3 C

(72)発明者 影山 照高

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72)発明者 近藤 寿治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.